

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20720121150024

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

微米/毫米球形  $\text{SiO}_2$  气凝胶的制备

Fabrication of micrometer-sized and millimeter-sized  
spherical silica aerogel

郭德乾

指导老师姓名: 余煜玺 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 年 月

论文答辩日期: 年 月

学位授予日期: 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2015 年 5 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘 要

目前,对球形气凝胶的制备工艺研究相对较少,微米级球形气凝胶在制备过程中容易发生团聚,毫米级球形气凝胶比较难实现批量生产。这些问题束缚了球形气凝胶的实际应用。

以正硅酸乙酯 (TEOS) 为先驱体、乙醇 (EtOH) 为溶剂,盐酸和氨水为催化剂制备硅溶胶,在油包水 (W/O) 乳液中发生溶胶-凝胶反应获得  $\text{SiO}_2$  醇凝胶微球,最后通过超临界干燥制得  $\text{SiO}_2$  气凝胶微球。探究了  $V_{\text{硅溶胶}}/V_{\text{油相}}$ 、机械搅拌速率、表面活性剂浓度和硅溶胶粘度对产品的影响;探究了  $\text{SiO}_2$  气凝胶微球的密度、圆度、粒径分布、微观网络结构、比表面积及孔径、疏水性能以及在吸附有机物领域的应用。

采用层流段破法成功制备出了毫米级  $\text{SiO}_2$  气凝胶小球。此方法中,溶胶向醇凝胶小球的转变过程可在 1 min 内完成,1 h 可制备出 4 L  $\text{SiO}_2$  气凝胶小球,此方法出产效率高。制备出的  $\text{SiO}_2$  气凝胶小球呈天蓝色,表面光滑,质量好;  $\text{SiO}_2$  气凝胶小球密度为  $0.1 \text{ g/cm}^3$ ,比表面积为  $1148.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ,粒径分布为  $1 \sim 8 \text{ mm}$ ,平均粒径为  $3.5 \text{ mm}$ ;  $\text{SiO}_2$  气凝胶小球具有较高的球形度,83.5%的原材料可以制备成圆度值 $\leq 1.2$ 的醇凝胶小球。并探究了流速、凝胶时间和喷头对气凝胶小球的影响;探究了小球的微观结构、比表面积、孔径分布和热稳定性。另外,为制备出高比表面积的  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  气凝胶小球,探究了物料对比对  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  气凝胶的影响;

综上所述,通过 W/O 乳液法和层流段破法分别制备出了微米级球形气凝胶和毫米级球形气凝胶。前者解决了 W/O 乳液法制备气凝胶微球过程中的团聚问题;后者实现了高球形度毫米级球形气凝胶的简易批量制备。

**关键词:**  $\text{SiO}_2$  气凝胶;  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  气凝胶; 微米/毫米球;

厦门大学博硕士论文摘要库



## ABSTRACT

Currently, researches on the preparation of spherical aerogel are relatively few. Micrometer-sized spherical aerogel are easy to reunite in the process of preparation, millimeter-sized spherical aerogel are difficult to achieve mass production. These problems bound the applications of spherical aerogel.

We report the synthesis of silica aerogel microspheres by sol-gel reaction in water-in-oil emulsion systems, in which tetraethoxysilane (TEOS) was used as a precursor and ethanol (EtOH) as a solvent, and HCl and  $\text{NH}_4\text{OH}$  as catalysts, followed by supercritical drying. The synthesis process and parameters of the emulsion process including the volume ratio of silica sol and oil phase, surfactant concentration, mechanical stirring speed and the viscosity of silica sol have been investigated. We study the structure and characteristics, such as density, roundness, diameter distributions, micro-network structure, surface area/pore diameter, hydrophobicity of the optimal sample and the application in the field of adsorbing organic liquid.

In this work, we report a laminar flow breakup method for the mass production of highly spherical millimeter-sized silica aerogel beads. The whole process of transition from sol to alcogel beads can be finished within 1 minute with high production efficiency. The silica aerogel show good quality with blue colour and a smooth surface. The density of silica aerogel is  $0.1 \text{ g/cm}^3$ , the surface area of silica aerogel beads is  $1148.5 \text{ m}^2/\text{g}$ , the distribution of aerogel beads is  $1 \sim 8 \text{ mm}$ , the average diameter of beads is  $3.5 \text{ mm}$ . The silica aerogel beads also have good sphericity, the method converts about 83.5% of the raw material into highly spherical beads, which the value of roundness no more than 1.2. We study the effects of flow rate, gel time and nozzle to aerogel beads. We study production micro-network structure surface area/pore diameter and thermal stability of aerogel beads. We study

the effects of the ratios of material on silica-titania aerogel for obtaining high surface area.

In conclusion, micrometer-sized and millimeter-sized spherical aerogel are prepared by W/O emulsification method and laminar flow breakup method in this paper, respectively. The former solves the problem of reunion in the process of preparing silica aerogel microspheres by W/O emulsion method. The latter achieves mass production of high spherical millimeter-sized aerogel beads in a simple way.

**Key words:** Silica aerogel ; Silica-titania aerogel; Micrometer-sized/Millimeter-sized beads

# 目 录

摘 要 .....	I
ABSTRACT .....	III
目 录 .....	V
CONTENTS .....	VII
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
1.1 气凝胶的概述及应用 .....	1
1.1.1 气凝胶的概述 .....	1
1.1.2 气凝胶的应用方向 .....	1
1.1.3 球形气凝胶的应用 .....	3
1.2 球形气凝胶的制备研究 .....	4
1.2.1 溶胶成球技术 .....	5
1.2.2 溶胶-凝胶过程 .....	8
1.2.3 干燥过程 .....	9
1.3 研究目的及研究内容 .....	10
1.3.1 选题背景 .....	10
1.3.2 研究内容及创新点 .....	11
<b>第二章 实验仪器设备和表征手段 .....</b>	<b>13</b>
2.1 实验试剂和仪器设备 .....	13
2.1.1 实验材料 .....	13
2.1.2 仪器设备 .....	14
2.2 气凝胶的制备原理 .....	14
2.3 表征方法 .....	15
2.4 测试方法 .....	16
<b>第三章 微米级球形气凝胶的制备 .....</b>	<b>18</b>
3.1 SiO <sub>2</sub> 气凝胶微球的制备 .....	18
3.2 工艺机理分析 .....	20
3.3 制备 SiO <sub>2</sub> 气凝胶微球的主要影响因素 .....	21
3.3.1 V <sub>溶胶</sub> /V <sub>油相</sub> 的比值的影响 .....	23
3.3.2 硅溶胶的粘度的影响 .....	24
3.3.3 表面活性剂浓度的影响 .....	26
3.3.4 机械搅拌速度的影响 .....	28
3.4 SiO <sub>2</sub> 气凝胶微球的表征 .....	29
3.4.1 SiO <sub>2</sub> 气凝胶微球的实物图 .....	30
3.4.2 SiO <sub>2</sub> 气凝胶微球的形貌分析 .....	30
3.4.3 SiO <sub>2</sub> 气凝胶微球的热重分析 .....	31
3.4.4 SiO <sub>2</sub> 气凝胶微球的物相分析 .....	32
3.4.5 SiO <sub>2</sub> 气凝胶微球的红外分析 .....	33
3.4.6 SiO <sub>2</sub> 气凝胶微球的吸附-脱附分析 .....	34
3.4.7 SiO <sub>2</sub> 气凝胶微球吸附有机物的性能 .....	34

3.5 小结.....	38
<b>第四章 毫米级球形气凝胶的制备.....</b>	<b>39</b>
4.1 引言.....	39
4.2 SiO <sub>2</sub> 气凝胶小球的制备.....	39
4.3 醇凝胶小球的制备原理.....	40
4.4 形成醇凝胶小球的主要影响因素.....	40
4.4.1 流速的影响.....	41
4.4.2 凝胶时间的影响.....	42
4.4.3 喷头的影响.....	42
4.5 SiO <sub>2</sub> 气凝胶小球的表征.....	43
4.5.1 SiO <sub>2</sub> 气凝胶小球的产量和成品率.....	43
4.5.2 SiO <sub>2</sub> 气凝胶小球的粒径分布.....	45
4.5.3 SiO <sub>2</sub> 气凝胶小球的表征.....	46
4.6 SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 气凝胶小球的制备.....	48
4.6.1 SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 气凝胶的制备.....	48
4.6.2 物料对比对 SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 气凝胶的影响.....	48
4.7 SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 气凝胶小球的表征.....	50
4.7.1 SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 气凝胶小球的形貌分析.....	50
4.7.2 SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 气凝胶小球的热重分析.....	53
4.7.3 SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 气凝胶小球的物相分析.....	53
4.7.4 SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 气凝胶小球的红外分析.....	55
4.7.5 SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> 气凝胶小球的吸附-脱附分析.....	55
4.8 小结.....	57
<b>结论.....</b>	<b>58</b>
<b>展望.....</b>	<b>59</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>60</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>65</b>
<b>附 录：硕士期间发表的论文及国家发明专利.....</b>	<b>66</b>

## CONTENTS

<b>ABSTRACT IN CHINESE.....</b>	<b>错误！未定义书签。</b>
<b>ABSTRACT IN ENGLISH .....</b>	<b>错误！未定义书签。</b>
<b>CHAPTER 1 INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
1.1 Research status and application of aerogel .....	1
1.1.1 Introduction of aerogel.....	1
1.1.2 Development of aerogel .....	1
1.1.3 Application of spherical aerogel.....	3
1.2 Preparation of spherical aerogel.....	3
1.2.1 Balling technology .....	5
1.2.2 Process of sol-gel .....	8
1.2.3 Process of drying.....	8
1.3 The research purpose and contents.....	10
1.3.1 Topic selection background.....	10
1.3.2 The research contents and innovation point .....	11
<b>CHAPTER 2 PREPARATION AND CHARACTERIZATION METHODS .....</b>	<b>13</b>
2.1 Materials and equipment.....	13
2.1.1 Materials.....	13
2.1.2 Equipment .....	14
2.2 Reaction mechanism of aerogel .....	14
2.3 Characterization methods.....	15
2.4 Test methods .....	15
<b>CHAPTER 3 PREPARATION OF MICROMETER-SIZED SILICA AEROGEL .....</b>	<b>18</b>
3.1 Preparation of silica aerogel microspheres.....	18
3.2 Analysis of process mechanism .....	20
3.3 Topic factors of preparing silica aerogel microspheres .....	21
3.3.1 The effect of the volume ratio of silica sol and oil phase.....	23
3.3.2 The effect of the viscosity of silica sol .....	24
3.3.3 The effect of surfactant concentration.....	26
3.3.4 The effect of mechanical stirring speed.....	28
3.4 Characterization of silica aerogel microspheres .....	30
3.4.1 Physical picture of silica aerogel microspheres .....	30
3.4.2 SEM analysis of silica aerogel microspheres .....	31
3.4.3 TG-DTA analysis of silica aerogel microspheres .....	31
3.4.4 XRD analysis of silica aerogel microspheres.....	32
3.4.5 FT-IR analysis of silica aerogel microspheres.....	33
3.4.6 BET and BJH analysis of silica aerogel microspheres .....	34
3.4.7 Adsorption property on organic solvents of silica aerogel microspheres .....	35
3.5 Summary .....	38
<b>CHAPTER 4 PREPARATION OF MILLIMETER-SIZED SILICA AEROGEL .....</b>	<b>39</b>

## CONTENTS

---

4.1 Introduction.....	39
4.2 Preparation of silica aerogel beads.....	39
4.3 The principle of preparing alcogel beads .....	40
4.4 Topic factors of forming alcogel beads .....	41
4.4.1 The effect of the flow rate .....	41
4.4.2 The effect of the gel time .....	42
4.4.3 The effect of nozzle.....	42
4.5 Characterization of silica aerogel beads .....	44
4.5.1 The yield of silica aerogel beads .....	44
4.5.2 The size distribution of silica aerogel beads.....	45
4.5.3 Characterization of silica aerogel beads.....	46
4.6 Preparation of silica-titania aerogel beads .....	49
4.6.1 Preparation of silica-titania aerogel beads.....	49
4.6.2 The effect of the molar ratio of raw materials on silica-titania aerogel.....	49
4.7 Characterization of silica-titania aerogel beads.....	52
4.7.1 Appearance analysis of silica-titania aerogel beads .....	52
4.7.2 TG-DTA analysis of silica-titania aerogel beads.....	55
4.7.3 XRD analysis of silica-titania aerogel beads.....	55
4.7.4 FT-IR analysis of silica-titania aerogel beads .....	57
4.7.5 BET and BJH analysis of silica-titania aerogel beads.....	57
4.8 Summary .....	59
<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>60</b>
<b>OUTLOOK.....</b>	<b>61</b>
<b>REFERENCE .....</b>	<b>62</b>
<b>ACKNOWLEDGEMENT.....</b>	<b>67</b>
<b>APPENDIX: PAPER AND PATENTS PUBLISHED DURING MATER STUDY.....</b>	<b>68</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 气凝胶的概述及应用

#### 1.1.1 气凝胶的概述

气凝胶一种人工合成的多孔材料，被《Science》杂志列为新世纪十大最具前景的材料之一，是一种可以改变世界的多功能新材料。优质的二氧化硅气凝胶内部结构中，高达 99% 的成分为空气，外观上像云一样，因而又称为“固态烟”或“冻烟”。气凝胶具有高的比表面积（ $\sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ），低的骨架密度（ $\sim 0.03 \text{ g/cm}^3$ ）和高的孔隙率（80%~99%），低的热导率（ $0.005 \text{ W/mK}$ ），独特的声学特性（声速可低至  $100 \text{ m/s}$ ），以及强吸附催化能力等特性<sup>[1-5]</sup>。由于气凝胶独特优异的性能，可被用于多种领域，如吸附剂<sup>[6]</sup>，药物载体<sup>[7-9]</sup>，催化剂<sup>[10]</sup>，油污清洗<sup>[11-12]</sup>；也可用于太阳能系统、冰箱及热水瓶的热绝缘体<sup>[13]</sup>，火箭推进剂的储存媒介<sup>[14]</sup>，无线电发光装置<sup>[15]</sup>，隔热玻璃系统<sup>[16]</sup>等等。目前气凝胶的研究主要处在性能研究阶段，其研究领域包括核废料<sup>[17]</sup>， $\text{CO}_2$  捕捉<sup>[18]</sup>，水防护剂涂料<sup>[19]</sup>，化学传感器<sup>[20]</sup>，非均相催化剂<sup>[21]</sup>，金属铸件<sup>[22]</sup>，声换能器<sup>[23]</sup>，铝热剂<sup>[24]</sup>，不易燃烧的冷冻绝缘体<sup>[25]</sup>等。这些年来，气凝胶越来越受到各行各业的青睐，在很多先进的应用领域都被认定为不错的候选材料。在材料科学不断快速发展的今天，气凝胶材料必将得到更广泛的发展和应用。

#### 1.1.2 气凝胶的应用方向

由于气凝胶独特的性能，使其在声学、光学、力学、电学、热学，物理学等方面都得到了深入的研究。美国环保署已证实了  $\text{SiO}_2$  气凝胶无毒性，无诱变，不腐蚀，无非刺激性； $\text{SiO}_2$  气凝胶进入人体无化学反应，不能被人体吸收，无致癌作用。在对气凝胶的研究中， $\text{SiO}_2$  气凝胶占主导地位。如图 1.1 所示， $\text{SiO}_2$  气凝胶可以应用于诸多领域，如应用于电子材料，化学吸附材料，填充燃料，动能吸附材料，隔热材料，医药材料。由于气凝胶对于解决能源短缺和提高热能利用效率的问题，对于可持续发展技术有很大的意义，这些应用领域都得到了很好

的发展<sup>[26]</sup>。另外，比如 CO<sub>2</sub> 捕集与封存一些新的潜在的应用也正在蓬勃发展。可以预测的是，在基础研究之后将是商业化研究和生产。

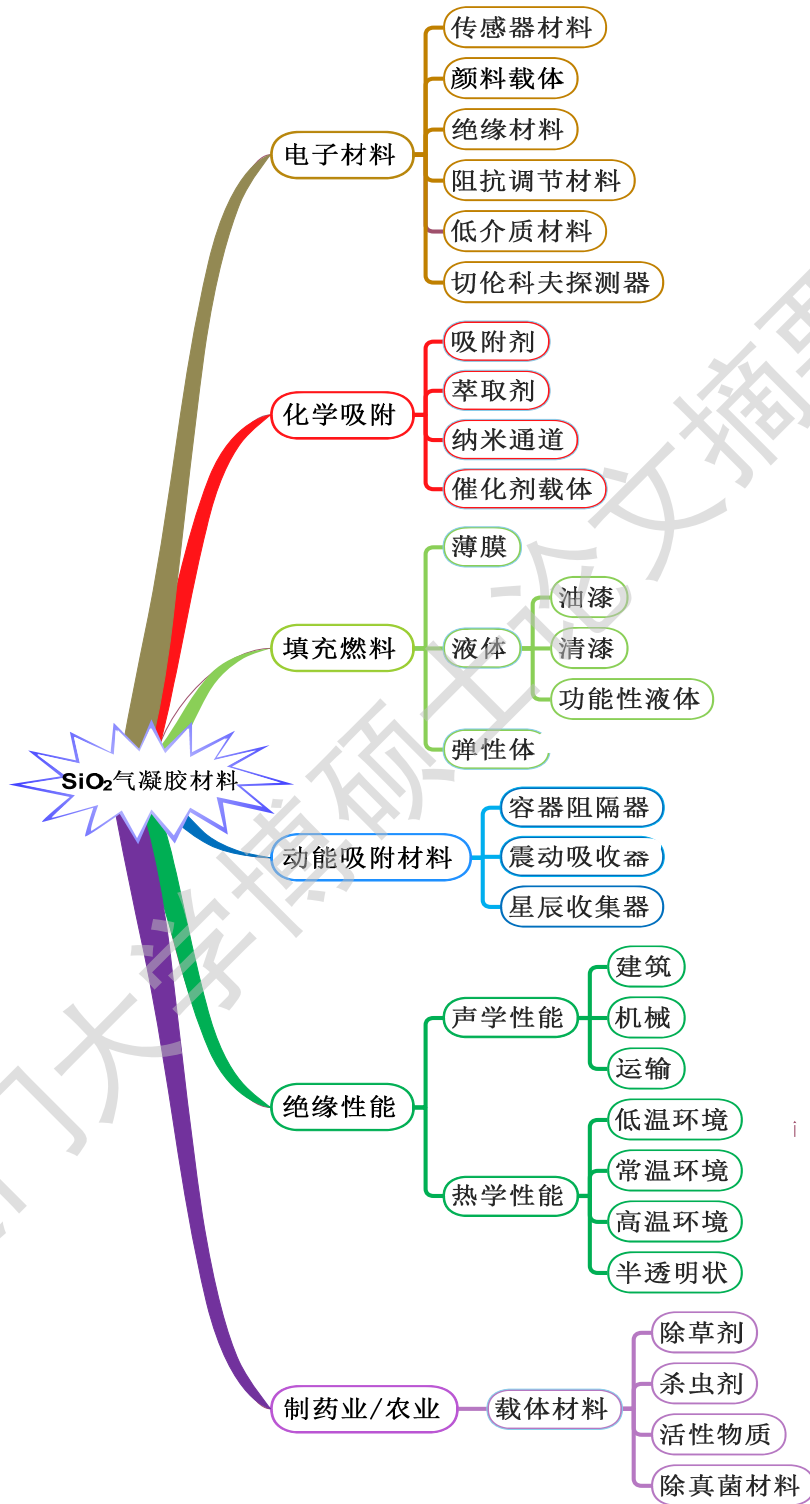


图 1.1 气凝胶的应用领域

Fig. 1.1 Application fields of aerogel



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.